

서울시 대기중 입자상 오염물질의 조성에 관한 연구

Ionic Composition of Aerosol Particles under Urban Atmospheres of Seoul, Korea

한진석·김신도¹⁾

국립환경연구원 대기연구부

¹⁾서울시립대학교

(1995년 11월 1일 접수, 1996년 8월 28일 채택)

Jin-Seok Han, Shin-Do Kim¹⁾

National Institute of Environmental Research

¹⁾Seoul City University

(Received 1 November 1995; accepted 28 August 1996)

Abstract

In order to understand the relative importance of various pathways leading to the production and transformation of aerosols under different atmospheric conditions, the behavior of atmospheric aerosols have been investigated using a high volume tape sampler in Seoul for a week period during August 1990. The concentrations of anion (SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) and cation (Ca^{2+} , Na^+ , NH_4^+) species of aerosol samples were analyzed to identify the ionic composition of aerosols and to estimate their relative contributions to aerosol formation. The concentrations of aerosol species were calculated by a multiple regression model. The results of our calculations indicate the existence of various chemical species such as $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , CaSO_4 , NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl , and NaCl salts. According to our calculations, the most dominant species of aerosol was $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ with the mean concentration of $23.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (66.8%). The proportion of different components with aerosol (e.g., NH_4NO_3 and NH_4Cl) was strongly affected by temperature, relative humidity, and partial pressure of gases.

Key words : particle matter, factor analysis, multiple regression, secondary generated particle, equivalent concentration

1. 서 론

대기 중 입자상물질은 금속, 수용성 성분을 비롯하여 탄소입자, 유기탄소 및 기타 유기물질 등으로 복잡하게 이루어져있다. 입자상물질 중 미세입자는 태양광을 산란, 흡수시키므로 시정감소의 주요 원인물질로 작용하

고, 구름속에 혼입되어 구름의 반사율을 변화시키고, 호흡을 통하여 인체의 기관지 및 폐내에 흡입되어 천식과 폐암을 유발시키기도 한다 (Appel *et al.*, 1985; Pitchford, 1982; Wolff, 1982). 이러한 입자상물질은 연소과정과 토양입자의 비산, 해양에서의 bubble-jet mechanism에 의하여 발생되기도 하나 대기 중 가스상물질의 응축, 산화중화반응, 입자상물질과의 반응

등을 통하여 2차적으로 생성되기도 한다 (Davis *et al.*, 1979; Calvert *et al.*, 1978; Middleton *et al.*, 1978, 1980). 대기 중에 부유하는 2차생성입자의 대부분은 이러한 복잡한 반응과정을 통하여 성분이 변환변질되어 존재하며, 그 입경분포는 주로 2µm 이하로써, 주요 구성성분은 유기물질과 수용성 성분인 것으로 보고되고 있다 (Heintzenberg, 1989; Stelsen and Seinfeld, 1981). 수도권지역의 대기 중 입자상물질의 수용성성분에 관해서는 이민희 등 (1986, 1987)에 의해서, 제주 고산지역에 대해서는 이호근 등 (1995), 김용표 등 (1996)에 의해서 각 성분들의 농도분포가 보고 되었다.

암모니아성 황산염과 암모니아성 질산염 등 가스상물질의 산화반응과 응축에 의한 2차생성입자에 관한 해석이 보고 (천만영 등, 1994a; Davis *et al.*, 1979; Calvert *et al.*, 1978)된 바 있으나, 대기 중 입자상물질과 가스상 물질과의 반응에 의한 존재형태의 변환·변질과 혼합입자의 생성에 관한 연구보고는 부족한 상태이다 (천만영 등, 1994b). 본 연구에서는 대기 중 2차입자의 생성과 반응에 의한 입자의 구성성분이 변환·변질된 혼합입자의 존재형태를 해석하기 위하여 서울 불광동 지역의 대기 중 입자상물질을 연속 채취하여 2차생성입자의 주요 구성성분인 수용성 성분을 분석하고 다변량해석방법인 인자분석 및 중회귀분석을 실시하였다.

2. 실험분석 및 해석방법

대기 중 입자상물질의 채취 위치는 서울 불광동 국립환경연구원이며, High Volume Tape Sampler를 사용하여 1990년 8월 11일 12시부터 8월 17일 오전 8시까지 4시간 간격으로 연속적으로 입자상물질을 36회 채

취하였다. 입자상물질의 채취를 위한 필터는 펄플렉스사 (Pallflex Co.) 테프론 테이프 (teflon tape) 필터를 사용하였다. 채취된 입자상물질은 100 ml 삼각플라스크에 넣고 순수중류수 20 ml를 첨가한 후, shaker에서 30분간 추출한 후 여과를 실시하였다. 전처리된 시료용액은 이온크로마토그래피 (Dionex 2001)를 사용하여 Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻의 분석을 실시하였으며, NH₄⁺은 인도페놀법, Ca²⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺은 Flameless Atomic Absorption Spectrometer (Perkin Elmer, carbon 爐)를 사용하여 분석하였다. 각 이온성분들의 분석방법별 검출한계 (detection limit)은 표 1과 같으며, 본 실험에서 적용한 항목별 분석의 정확도와 정밀도는 표 2와 같다. 일반적으로 분석의 정확도는 분석치의 참값에 대한 오차와 상대평균오차 (relative mean error)로 나타내며, 재현성을 나타내는 정밀도는 분석치 평균에 대한 편차 (deviation)와 상대평균편차 (relative mean deviation)으로 표현한다. 표 2는 음이온들 (Cl⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻)에 대해 각각 1.5 µg/ml, 2

Table 1. The detection limits for the analysis of each ionic component.

Component	Analytical Method	Detection limit (µg/ml)
SO ₄ ²⁻	Ion chromatography	0.02
NO ₃ ⁻	Ion chromatography	0.02
Cl ⁻	Ion chromatography	0.01
NH ₄ ⁺	Indophenol-blue absorptiometry	0.02
Na ⁺	Atomic absorption spectrophotometry	0.005
Ca ²⁺	Atomic absorption spectrophotometry	0.01
Mg ²⁺	Atomic absorption spectrophotometry	0.005
K ⁺	Atomic absorption spectrophotometry	0.03

Table 2. Relative mean deviation (RMD) and error (RME) for the analysis of each ionic component.

Item	No.	Cl ⁻ (µg/ml)	NO ₃ ⁻ (µg/ml)	SO ₄ ²⁻ (µg/ml)	Item	No.	Cl ⁻ (µg/ml)	NO ₃ ⁻ (µg/ml)	SO ₄ ²⁻ (µg/ml)
Deviation	1	0.015	0.021	0.037	Error	1	0.048	0.077	0.113
	2	0.035	0.062	0.081		2	0.002	0.006	0.005
	3	0.048	0.061	0.067		3	0.081	0.117	0.143
	4	0.042	0.061	0.083		4	0.009	0.005	0.007
	5	0.036	0.064	0.077		5	0.069	0.120	0.153
	6	0.025	0.048	0.067		6	0.058	0.104	0.143
	7	0.044	0.069	0.085		7	0.011	0.013	0.009
Mean Deviation		0.035	0.055	0.071	Mean Error		0.040	0.063	0.082
Relative Mean Deviation(%)		2.3	2.7	3.4	Relative Mean Error(%)		2.6	3.2	4.1

µg/ml, 2 µg/ml 표준용액을 이용하여 반복 분석을 실시한 결과이며, 상대평균편차와 상대평균오차가 각각 4%, 5% 미만으로 정확도 및 정밀도가 우수한 것을 알 수 있다.

분석 자료의 해석을 위하여 대기 중 입자상물질 중 수용성이온농도를 당량농도로 환산하였으며, SPSS PC+ 프로그램을 이용하여 인자축을 90도 회전하는 varimax 법에 의한 인자분석과 stepwise 중회귀분석을 음이온 성분 3가지, 양이온 성분 5가지에 대하여 실시하여 수용성이온성분의 존재형태에 대한 해석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수용성성분의 농도와 경시변화

입자상물질 중 각 수용성 음이온 성분들과 양이온 성분들은 서로 당량농도비로서 존재하고 있으므로 각 이온 성분들의 분석 결과를 당량농도로 환산하였으며 표 3과 같다. 성분들의 농도는 $SO_4^{2-} > NO_3^- > Cl^-$, $NH_4^+ > Ca^{2+} > Na^+ > Mg^{2+} > K^+$ 순으로 나타났다. 음이온 성분들의 농도분포는 Cl^- 3.9~32 nequiv./m³, NO_3^- 9.2~56 nequiv./m³, SO_4^{2-} 40~386 nequiv./m³로써 음이온성분 중 SO_4^{2-} 의 농도(평균농도 229 nequiv./m³)가 가장 높게 나타났으며, 양이온성분들의 당량 농도분포는 NH_4^+ 38~354 nequiv./m³, Ca^{2+} 18~90 nequiv./m³, Na^+ 2.2~77 nequiv./m³, K^+ 3.1~30 nequiv./m³, Mg^{2+} 2.5~25 nequiv./m³로써 양이온 성분 중 NH_4^+ 의 농도(평균농도 199 nequiv./m³)가 가장 높게 나타나므로서 입자상물질의 수용성 성분 중 암모니아성 황산염이 중요한 비중을 차지하고 있음을 알 수 있다.

음이온과 양이온의 이온 발란스를 표 3과 그림 1에서 살펴 보면 대부분 양이온 과잉상태로써 음이온의 당량농도가 양이온의 90% 수준이며 측정기간에 거의 동일한 양상으로 나타났다.

Meng *et al.* (1995)은 대기 입자상물질중 탄산이온

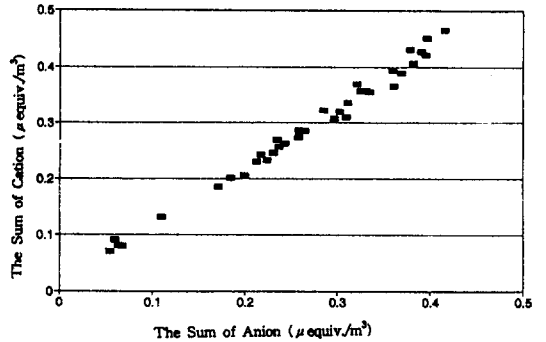


Fig. 1. Relationship between total anion and cation species (r=0.99, N=36, P<0.0001).

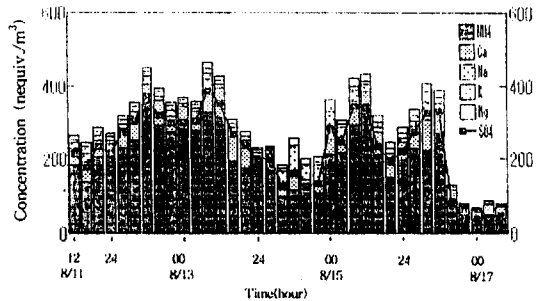


Fig. 2. The concentrations of cations and SO_4^{2-} .

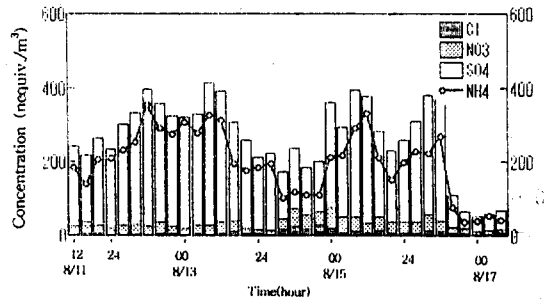


Fig. 3. The concentrations of anions and NH_4^+ .

Table 3. The concentrations of ionic components of ambient aerosol samples (nequiv./m³).

	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Anion	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Cation
MAX.	31.6	55.5	386	415	354	89.5	77.0	29.6	24.6	466
MIN.	3.94	9.19	39.8	54.1	37.8	17.5	2.17	3.07	2.46	70.0
AVG.	10.2 (3.8)*	25.7 (9.7)	229 (86.5)	265 (100)	199 (68.7)	48.2 (16.7)	19.6 (6.8)	10.7 (3.8)	12.0 (4.1)	289 (100)
S.D.	6.4	10.7	97.4	101	87.4	18.4	17.6	4.91	5.77	108

* : unit =%

과 중탄산이온의 농도를 계산하였으며, 이들 성분이 가스상과 입자상물질의 평형에 관여하는 것으로 보고하였다. 본 실험에서 나타난 음이온 성분의 부족 현상은 탄산이온과 중탄산이온의 분석이 이루어지지 않았고 이들의 농도가 음이온의 합에 포함되지 못한 데 기인하는 것으로 생각된다. 입자상 물질에서 수용성 성분이 갖는 중요성은 이들 성분들이 가스상물질의 대기 중 반응에 의해 입자상으로 전환된 성분들의 대부분을 차지하고 있고 이들 수용성 성분의 대부분이 본 연구에서 대상으로 하고 있는 5가지 이온에 포함된다 (Heintzenberg, 1989; Stelsen and Seinfeld, 1981; Calvert *et al.*, 1978).

수용성 성분의 경시변화를 나타낸 그림 2와 3을 살펴보면 수용성 성분 당량농도의 변화는 음이온의 경우는 SO_4^{2-} , 양이온의 경우는 NH_4^+ 의 농도 변화에 의해 주도되고 있음을 알 수 있다.

또한 총음이온과 총양이온, SO_4^{2-} 농도의 경시변화와 NH_4^+ 농도의 경시변화가 일치하고 있으며 황산암모니아염의 경시변화가 수용성 성분의 농도를 좌우하고 있음을 알 수 있다. 그림 2와 3에서의 13일 저녁부터 14일 및 16일 밤 이후의 수용성 성분의 감소현상은 강우전선의 남하에 의한 강우현상과 일사량 및 온도의 감소가 황산암모니아염의 생성반응을 저해했을 것으로 생각된다.

3.2 성분간의 상관성과 인자분석

수용성 성분들 간의 상관성을 살펴보기 위하여 각 이온성분의 분석자료 (N=36)를 이용하여 단순상관계수를 구한 결과는 표 4와 같으며, 음이온성분들 간의 상관계수는 Cl^- 와 NO_3^- 가 0.68, 양이온성분들 간에는 NH_4^+ 와 Ca^{2+} 가 0.62, Ca^{2+} 와 K^+ 가 0.71, Na^+ 와 Mg^{2+} 가 0.63으로 상관성이 없을 확률은 모두 $P < 0.0001$ 로 (유의수준 99.99%) 나타났다. 음이온성분과 양이온성분간

의 상관성은 Cl^- 은 Na^+ , Mg^{2+} 와 각각 0.80, 0.59, NO_3^- 은 Na^+ , Mg^{2+} 와 0.81, 0.81, SO_4^{2-} 은 NH_4^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , K^+ 와 0.97, 0.75, 0.52, 0.62이며 $P < 0.001$ 로 나타나, 이들 성분들이 동일 발생원으로부터 배출되었거나 대기 중 반응에 의하여 변환된 결합상태일 가능성이 큰 것으로 생각된다.

각 성분들의 변화 패턴을 검토하기 위하여 인자분석을 실시하였으며 인자분석 (factor analysis)은 여러개의 변수들이 얽혀 있는 현상으로부터 동질의 변화 (common variability)를 갖는 변수들을 찾아내어 몇 개의 인자를 해석하기 위한 것으로 각 성분들의 농도를 변수로 사용하였다.

인자분석의 기본 모형은 다음과 같다 (William and Matthew, 1984).

$$X_i = a_{i1}f_1 + a_{i2}f_2 + \dots + a_{ik}f_k + \dots + a_{im}f_m + e_i \quad (1)$$

여기서, X_i 는 측정된 i 번째 변수이며, a_{ik} 는 i 번째 변수와 k 번째 공통인자에 대한 가중치로 인자부하량 (factor loading)이고, f_k 는 k 번째 공통인자, e_i 는 m 개의 인자에 의해 설명되지 않는 i 번째 변수의 특수인자 (unique factor)이다. e_i 는 모든 공통인자에 대해 무상관이라 가정한다. c_i 가 $a_{i1}f_1 + a_{i2}f_2 + \dots + a_{ik}f_k + \dots + a_{im}f_m$ 라 하면 식 (2)가 성립된다.

$$Var(X_i) = Var(c_i) + Var(e_i) \quad (2)$$

여기서, $Var(c_i)$ 과 $Var(e_i)$ 는 각각 변수 X_i 의 공통분산 (common variance), 특수분산 (unique variance)이라 하며, 공통분산은 공통도 (communality)라 하기도 하고 h_i^2 으로 표시한다. 공통도는 공통인자에 의해서 변수의 총분산에 대해 설명되어지는 부분을 의미하며, 다음과 같은 식으로 표현된다.

Table 4. Results of correlation analysis.

	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	Ca^{2+}	Na^+	Mg^{2+}
Cl^-	(36 ⁺)						
NO_3^-	.684**	(36 ⁺)					
SO_4^{2-}	-.139	.351	(36 ⁺)				
NH_4^+	-.246	.218	.970**	(36 ⁺)			
Ca^{2+}	-.023	.385	.746**	.623**	(36 ⁺)		
Na^+	.798**	.812**	.111	-.016	.051	(36 ⁺)	
Mg^{2+}	.590*	.811**	.520	.384	.570*	.628**	(36 ⁺)
K^+	-.033	.340	.624**	.502	.705**	.161	.526*

+ : No. of samples

* : $P < 0.001$

** : $P < 0.0001$

$$h_i = a_{i1}^2 + a_{i2}^2 + \dots + a_{im}^2 \quad (3)$$

적당한 인자의 수를 결정하기 위해서는 고유치 (eigen value)와 공통도, 그리고 누적기여율(cumulative per cent) 등을 고려하며, 자료의 성격에 따라서 다르나 일반적으로 고유치가 1.0 이상, 누적기여율이 80% 이상 인 선에서 인자수를 결정한다(William and Matthew, 1984).

고유치는 다음 식에 의해서 얻어질 수 있다.

$$|(R-I+H)-\lambda I|=0 \quad (4)$$

여기서, R은 상관계수행렬, I는 단위행렬(unit matrix), H는 m개 요소를 갖는 h_i^2 ($i=1, 2, 3, \dots, m$)의 대각선행렬(diagonal matrix), λ 는 고유치이다.

또한 공통인자의 선정기준으로 공통도와 고유치(eigenvalue)를 사용하였다. 인자분석 결과인 표 5를 살펴보면 고유치가 1 이상인 것은 인자 1, 2까지이며, 인자 2까지 누적기여율이 91.6%이므로 인자 1, 2를 선택하였다. 인자들의 해석을 돕기 위하여 인자축의 회전(factor rotation)이 가능하고, 이와 같은 방법은 Kazer에 의해서 직교회전(orthogonal rotation)하는 varimax 방법이 소개되었다. 따라서 직교회전을 실시

하여 인자부하량을 산출하였다.

표 6으로부터 인자 1과 깊은 관련성을 갖고 있는 이온 성분은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} 그리고 Mg^{2+} 와 K^+ 가 관련성이 있는 성분들이고, 인자 2와 깊은 관련성을 갖고 있는 이온성분은 Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} 로서 이 성분들의 농도 변화패턴, 변동속성을 지배하고 있는 인자들임을 나타내고 있다. 즉, 동일 배출원에 의한 영향이거나 바람, 풍향 등의 동일 기상조건에 의한 영향 등을 시사할 수도 있으나 대기 중 입자상물질에 함유된 수용성 성분의 대부분은 대기 중에서 가스상들과의 반응이나 가스상과 입자상과의 반응들에 의하여 2차적 생성입자가 생성되고 변화·변질되어 존재하게 되므로 이들 반응들의 가능성과 함께 해석되어야 될 것으로 생각된다. 그리고 인자 1은 황산암모니아염과 황산토양혼합입자, 인자 2는 해염입자와 질산에 의한 해염혼합입자의 특성을 나타내고 있다.

3.3 회귀모형의 설정

수용성 이온성분들 간의 상관성분석 및 인자분석분석과 함께 입자상물질의 존재형태를 추정하기 위하여 중회귀분석을 실시하였으며 수용성 성분내에서의 중회귀모형은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$[Anion_i] = a_{i1}[NH_4^+] + a_{i2}[Ca^{2+}] + a_{i3}[Na^+] + a_{i4}[K^+] + a_{i5}[Mg^{2+}] \quad (5)$$

$$[Cation_j] = b_{j1}[Cl^-] + b_{j2}[NO_3^-] + b_{j3}[SO_4^{2-}] \quad (6)$$

중회귀모형에서의 사용된 설명변수들의 단위는 당량농도이며 수용액 성분에 있어서 양이온과 음이온의 전하가 평형상태라고 가정하면 식 (5)와 (6)으로 표현된 중회귀모형에서의 각 변수의 계수는 $0 \leq a_{ij}, b_{jk} \leq 1$ 의 조건을 만족하고 각 이온성분의 계수들의 합 ($\sum a_{ij}$)은 1에 가까울 수록 모형이 포함하고 있는 성분들과 관계를 충분히 반영하고 있음을 의미하는 것으로 볼 수 있다. 따라서, 단순상관관계, 인자분석, stepwise selection 방법에 의한 최적 중회귀분석과 함께, 화학적 결합 특성 조건 등을 고려하여 회귀모형을 설정해야 될 것이다.

최적회귀모형을 선정하기 위하여 각 음이온성분은 양이온성분, 각 양이온성분은 음이온성분들에 대한 stepwise selection 방법에 의해 최적중회귀모형을 검토하였으며, 중회귀모형의 설명변수의 선정 판정기준으로 수정 결정계수 (R^2 adjusted)와 회귀자승평균 (MSR), 모형으로 설명되지 않는 분산들의 합 (잔차자승합 : SSE)을 자유도 (DF : $n-k-1$)로 나눈 값인 잔차자승

Table 5. Commuality and eigenvalue.

Var.	Commuality Factor	Eigenvalue	Cum. Percent
Cl^-	0.812	1	3.907
NO_3^-	0.829	2	2.439
SO_4^{2-}	0.990	3	.449
NH_4^+	0.986	4	.108
Ca^{2+}	0.865	5	.018
Na^+	0.880	6	.002
K^+	0.628	7	-.016
Mg^{2+}	0.818	8	-.097

Table 6. Factor loading and commuality by the varimax method.

Var.	Factor 1	Factor 2	Commuality
Cl^-	-0.2378	0.8870	0.8433
NO_3^-	0.2369	0.8843	0.8381
SO_4^{2-}	0.9804	-0.0025	0.9613
NH_4^+	0.8461	-0.1404	0.7356
Ca^{2+}	0.8004	0.1365	0.6592
Na^+	-0.0485	0.8370	0.7644
K^+	0.6342	0.1382	0.4213
Mg^{2+}	0.4765	0.7644	0.8113

Table 7. Results of multiregression analysis for anions using a stepwise selection method.

Dep. Var.	Coefficient Value					R ²
	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	Mg ²⁺	K ⁺	
SO ₄ ²⁻	0.898	0.911	0.484	-	-	0.997
Cl ⁻	-	-	0.246	0.398	-	0.888
NO ₃ ⁻	-	0.188	0.490	0.683	-	0.965
Total	0.898	1.099	1.120	1.081	0.0	

Table 8. Results of multiregression analysis for cations using a stepwise selection method.

Dep. Var.	Coefficient Value			R ²
	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	
NH ₄ ⁺	-	-	0.867	0.991
Ca ²⁺	-	0.451	0.154	0.940
Na ⁺	1.289	0.335	-	0.854
Mg ²⁺	0.264	0.208	0.018	0.953
K ⁺	-	0.111	0.034	0.895
Total	1.553	1.105	1.074	

평균 (MSE), 그리고, F-Ratio (MSR/MSE)을 이용한 F 검정 (F-test) 방법이 사용될 수 있다 (Wonnacott and Wonnacott, 1979).

$$R^2 \text{ adjusted} = [R^2 - k / (n - 1)] [(n - 1) / (n - k - 1)] \quad (7)$$

여기서, R²는 결정계수, n는 측정자료의 수, k는 독립 변수의 수이고, F 검정치는 F(k, n-k-1; 1-α)이다. 최적중회귀모형을 선정할 때 수정 결정계수의 고려와 함께 F 값을 계산하여 F(k, n-k-1; 1-p) p=0.01, 유의수준이 약 90%에 해당하는 4.0 이상이 되는 변수들을 선정하도록 하였다.

이상과 같은 조건을 만족하는 범위에서 양이온과 음이온을 중심으로 각각 최적중회귀분석을 실시한 결과는 표 7, 8과 같으며, 음이온성분을 중심으로 분석한 결과와 양이온성분을 중심으로 분석한 결과를 비교하여 보면 Na₂SO₄, MgSO₄, K₂SO₄, NH₄NO₃, KNO₃의 결합형태가 양자간의 회귀모형에서 불일치하는 것으로 나타났다. 또한, 각 변수들의 계수들을 표 7, 8에서 살펴 보면 음이온을 중심으로한 중회귀모형의 경우가 양이온의 경우보다 1에 근접하여 상대적으로 우수하며, (NH₄)₂SO₄, CaSO₄, Na₂SO₄, NaCl, MgCl₂, NaNO₃, Mg(NO₃)₂, Ca(NO₃)₂의 결합형태를 포함하는 모형을 이루고 있다.

따라서, 음이온을 종속변수로 한 회귀모형을 설정하였으며, 최적회귀분석의 결과에서 선정된 양이온(변수)들과 함께 입자의 존재 가능성이 보고된 결합형태를 함께 검토하기 위하여 NH₄NO₃, MgSO₄, K₂SO₄, KCl의 결합형태를 가정한 회귀모형을 검토하였다. 여러 경우의 이온밸런스 회귀모형 중에서 모형내 변수들에 대해 각

Table 9. Model fitting results for anions.

Dependent Variable	Independent Variable	Coefficient Value	Standard Error	R ² -adjusted
Cl ⁻	Na ⁺	0.2461	0.0501	0.885
	Mg ²⁺	0.3983	0.0994	
SO ₄ ²⁻	NH ₄ ⁺	0.8899	0.0327	0.997
	Ca ²⁺	0.7209	0.2051	
	Na ⁺	0.4319	0.1861	
	Mg ²⁺	0.0367	0.7155	
	K ⁺	1.0506	0.6729	
NO ₃ ⁻	Na ⁺	0.3897	0.0712	0.965
	Mg ²⁺	0.6828	0.2714	
	Ca ²⁺	0.1884	0.0517	

Table 10. Analysis of variance (ANOVA) for the regression between Cl⁻ and cations.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	4,633.9	2	2,316.9	135.1	.0000
Error	582.8	34	17.1		
Total	5,216.7	36			

Table 11. Analysis of variance (ANOVA) for the regression between SO₄²⁻ and cations.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	2,229,770	5	445,954	2,378.5	.0000
Error	5,812	31	187		
Total	2,235,582	36			

Table 12. Analysis of variance (ANOVA) for the regression between NO₃⁻ and cations.

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F-Ratio	P-value
Model	26,881.0	3	8,960.33	323.0	.0000
Error	915.4	33	27.74		
Total	27,796.4	36			

계수들이 만족해야 하는 기본조건의 적합 여부를 검토한 결과, 표 9에 제시된 구성이 가장 적합한 모형인 것으로 나타났다. 표 10~12은 각 모형에 대한 분산 분석을 실시한 결과이다. 자료수 (n=36)에 의해서 얻어진 모든 회귀모형의 F-Ratio가 130 이상이므로 모형에 의해서 설명되어지는 분산이 잔차에 비해 상대적으로 크고, $P < 0.0001$ 으로서 유의수준 99.99% 이상에서 이 회귀모형이 통계학적으로 의미가 있는 것으로 나타났다. 이런 자료를 사용해, 다음의 중회귀모형을 얻었다.

$$[Cl^-] = 0.2461[Na^+] + 0.3984[Mg^{2+}] \quad (8)$$

$$[NO_3^-] = 0.1884[Ca^{2+}] + 0.3897[Na^+] + 0.6828[Mg^{2+}] \quad (9)$$

$$[SO_4^{2-}] = 0.8898[NH_4^+] + 0.7210[Ca^{2+}] + 0.4320[Na^+] + 1.051[K^+] + 0.0367[Mg^{2+}] \quad (10)$$

SO_4^{2-} 의 중회귀모형에 의해서 계산된 당량 농도와 분석치를 비교하여 보면 그림 4와 같으며 중회귀모형에 의해서 SO_4^{2-} 의 농도가 잘 설명되고 있음을 알 수 있다.

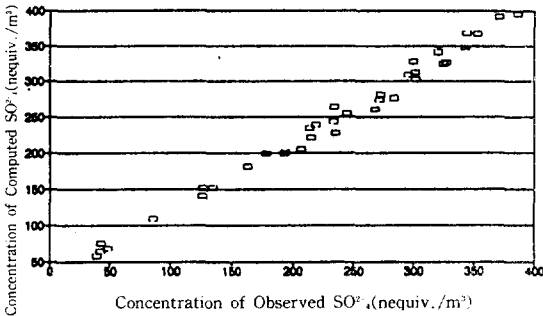
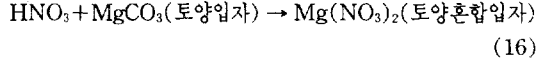
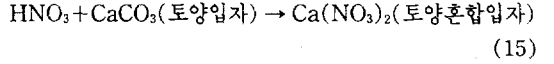
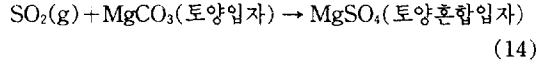
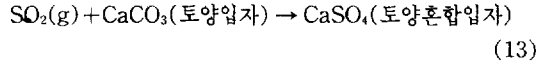
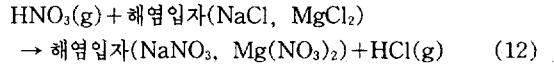
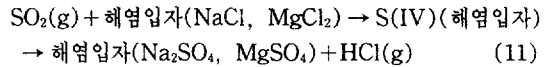


Fig. 4. The relationship observed between computed concentration of SO_4^{2-} ($r=0.99$, $N=36$, $P<0.0001$).

3. 4 2차생성입자와 혼합입자의 존재형태

황산염입자와 질산염입자는 주요 2차생성입자들의 주종을 이루고 있다 (Stelson and Seinfeld, 1981; Appel *et al.*, 1978). 대기 중에서의 가스상들 간의 반응과 가스상과 입자상과의 반응 등에 의한 2차생성입자의 생성 기구에 대해서는 여러 연구자에 의해서 보고된 바 있으며 (Davis *et al.*, 1979; Calvert *et al.*, 1978; Friend *et al.*, 1978; Castleman *et al.*, 1975; Smith *et al.*, 1973), 황산염, 질산염, 염산염 및 NaCl 등은 다음과 같은 반응기구에 의해 대기 중에서 변환·변질된다고 한다 (일본화학회, 1990; Seinfeld,

1986).



입자상물질의 주요 발생원의 하나인 해염입자는 중량비 86%를 차지하고 있는 NaCl가 발생원의 지표물질로써 이용되고 있으나, 회귀모형에서 대부분 해염입자로부터 배출된 것으로 생각되는 Na^+ 가 식 (8)에서 24.6%만이 NaCl형태로 존재하고, 식 (9)에서 39%가 질산염, 식 (10)에서 43.2%가 황산염으로 나타나고, Mg^{2+} 의 경우도 같은 현상을 보여 대기 중에서 반응에 의하여 해염입자가 변환된 것으로 판단된다. 해염입자가 대기 중에서 HNO_3 와 반응에 의해 $NaNO_3$ 입자로 변환됨이 실험을 통하여 입증된 바 있다 (Mamane and Gottlieb, 1989; Mamane and Mehler, 1987). 해염입자의 NaCl, $MgCl_2$ 은 상대습도 75% 이상에서 수용액적 상태로 유지되며 대기 중의 SO_2 가스 및 HNO_3 와 식 (11)과 (12)과 같이 새로운 혼합입자로 변환되며 HCl가 생성되어 휘산하게 된다. 따라서, 해염입자 중의 Cl 농도는 해수 중의 농도비에 비하여 적으며, 이러한 Cl의 부족현상을 chlorine loss라 한다 (일본화학회, 1990).

입자상물질 중 가장 큰 발생원의 하나인 토양입자도 해염입자의 경우와 같이 SO_2 가스 및 HNO_3 와 반응에 의하여 식 (13)~(16)과 같이 입자가 변환변질된다. 회귀모형의 결과는 Ca^{2+} 의 72.1%, 18.8%, Mg^{2+} 의 3.7%, 68.3%가 각각 황산염, 질산염형태, 그리고 K^+ 의 100%가 황산염형태로 존재함을 시사하고 있다. 특히 황사현상시 토양성분의 증가로 Ca성분이 급증하는 사실은 이민희 등 (1988)에 의해 보고된 바 있으며, Mamane 등은 토양성분의 대기 중 이질반응의 가능성을 실험을 통하여 보고 하였다 (Mamane and Gottlieb, 1992; Smith *et al.*, 1973). 황사입자의 경우 고습도하에서 입자표면의 $CaCO_3$, $MgCO_3$ 가 SO_2 가스 및 HNO_3 와 반응하여 불용성력을 갖고 있는 황산염 및 질산염형태의

Table 13. The concentrations of ionic components determined from ambient aerosol samples. ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)

	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	CaSO_4	Na_2SO_4	MgSO_4	K_2SO_4	NaCl	MgCl_2	NaNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
MAX.	41.6	8.78	4.72	0.10	4.25	1.11	0.93	2.55	2.49	2.77
MIN.	4.44	1.72	0.13	0.01	0.44	0.03	0.0	0.07	0.25	0.54
AVG.	23.3 (66.8)*	4.72 (13.5)	1.20 (3.4)	0.05 (0.1)	1.55 (4.4)	0.28 (0.8)	0.45 (1.3)	0.65 (1.9)	1.21 (3.5)	1.49 (4.3)
S.D.	10.3	1.81	1.08	0.02	0.70	0.25	0.22	0.58	0.58	0.57

* : unit=%

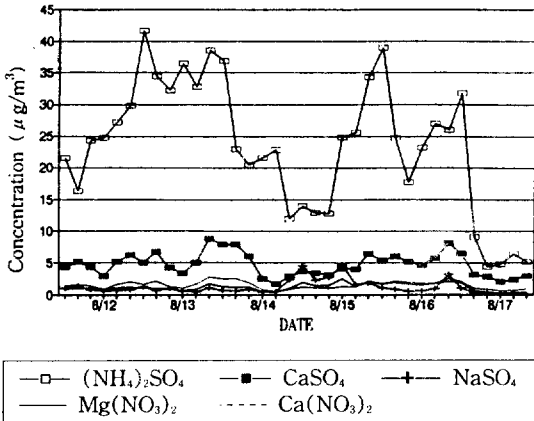


Fig. 5. The distribution of chemical species computed from the regression equation.

토양혼합입자로 변환·변질하게 됨을 알 수 있다. 이들 혼합입자들은 표면에 SO_4^{2-} , NO_3^- 층을 형성하고 있어 흡습성이 좋아 구름의 핵(cloud condensation nuclei)으로써 작용할 수도 있고, 시정악화현상을 촉진할 수도 있다. 비황사기간의 강우성분에 비하여 황사현상 기간 중 강우의 성분은 CaSO_4 가 급증하였다는 이민희 등(1989)의 보고와 일치하는 결과이다.

앞에서 얻은 회귀모형을 이용하여 입자상물질 중 측정된 이온당량농도를 적용하여 각각의 염(수용성 입자)별 당량농도를 계산한 후 수용성성분의 존재형태별 질량농도로 산출한 결과는 표 13과 같으며 그림 5는 측정기간 동안의 주요 존재 형태별 입자의 농도 변화를 보여 주고 있다. 평균 황산암모니아염과 황산칼슘염이 각각 66.8% ($23.34 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 13.5% ($4.72 \mu\text{g}/\text{m}^3$)로 큰 비중을 차지하고 있다. 전체 황산염 입자는 약 88% 로, 질산염 7.4% 에 비하여 크게 나타나 고농도의 황산염이 2차입자의 생성을 주도하고 있음을 알 수 있다. 또한 MgCl_2 와 나트륨염 등의 해염입자는 7.4% 이나 해염입자 중 NaCl 의 존재형태를 유지하고 있는 것은 0.8% 로 대부분의 해

염입자가 황산가스 및 질산가스에 의해 Na_2SO_4 (3.4%), NaNO_3 (1.9%) 등의 혼합입자형태로 변환·변질되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

서울 불광동지역의 대기 중 입자상물질을 연속 채취하여 수용성 성분을 다변량해석방법인 인자분석 및 중회귀분석 등의 방법을 이용하여 분석하였다. 인자분석결과, 인자 1은 SO_4^{2-} , NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} 와 K^+ 로 황산암모니아염과 황산 토양혼합입자, 인자 2는 Cl^- , NO_3^- , Na^+ , Mg^{2+} 로서 NaCl 의 해염입자와 질산에 의한 해염 혼합입자의 특성을 나타내었다.

이온발란스를 고려한 중회귀분석 결과, (유의수준 99.99% 이상으로) 통계학적인 의미가 있는 중회귀모형을 얻을 수 있었다. 이들 모형으로부터 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, Na_2SO_4 , CaSO_4 , NH_4NO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl 와 NaCl 입자들의 존재 가능성이 검토되었으며, 대기 중에서 생성된 입자와 변환·변질된 입자들에 대하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

여름철에 온도 의존성이 큰 질산암모니아염 및 염산암모니아염의 형태는 확인되지 않았고, 회귀모형에서 NH_4^+ 의 89% 가 황산암모니아염 (66.8% , $23.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 형태로 존재하는 것으로 나타났다. 대부분 해염입자로부터 배출된 것으로 생각되는 Na^+ 의 24.6% 만이 NaCl 형태로 존재하고 39% 가 질산염, 43.2% 가 황산염으로 나타났으며, Mg^{2+} 의 경우도 같은 현상을 보여, 대기 중 반응에 의하여 해염입자가 변환된 것으로 추정되었다.

토양입자도 SO_2 가스 및 HNO_3 와 반응에 의하여 입자가 변환·변질되며 Ca^{2+} 의 72.1% , 18.8% , Mg^{2+} 의 3.7% , 68.3% 가 각각 황산염, 질산염형태, K^+ 의 약 100% 가 황산염 형태로 존재하는 것으로 나타났다.

회귀모형으로부터 존재 형태별 농도를 추정된 결과 평균 황산암모니아염과 황산칼슘염이 각각 66.8% ($23.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 13.5% ($4.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$), 전체 황산염은 88% 로

질산염 7.4%에 비하여 크게 나타나 2차입자생성은 SO₂에 의해 주도됨을 알 수 있었다.

입자들의 이온성분에 대하여 중회귀모형을 적용하므로써 대기 중 입자의 존재형태 및 변환·변질된 입자의 해석이 가능하였고, 향후 발생원 입자 자료의 확보와 함께 모형의 보완이 이루어지면, 도시 대기 중 입자상물질의 주요 구성성분 및 발생원의 해석에 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

김용표, 박세욱, 김진영, 심상규, 문길주, 이호근, 장광미, 박경윤, 강창희(1996) 고산에서의 1994년 3월~4월 측정연구 : (I) 입자상 오염물질의 이동, 한국대기보전학회지, 12(1), 79-90.

이민희, 한의정, 한진석 등(1986) 大氣中 Aerosol 動態에 關한 調査研究, 國立環境研究院.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석 등(1987) 大氣中 粒子狀物質의 生成 및 動態에 關한 研究, 國立環境研究院.

이민희, 한의정, 신찬기, 한진석(1988) 황사현상시 분진의 입도분포와 화학조성에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 4(2), 57-66.

이민희, 한진석, 한의정, 신찬기(1989) 황사현상시 강수의 화학적 성분에 관한 연구, 한국대기보전학회지, 5(2), 1-11.

이호근, 박경윤, 서명석, 장광미, 강창희, 허철구(1995) 제주도 고산에서 수용성 에어로졸의 화학적 성분 분석, 한국대기보전학회지, 11(3), 245-252.

천만영, 이영재, 김희강(1994a) 서울시 부유분진 중 질산암모늄 농도, 한국대기보전학회지, 10(2), 130-136.

천만영, 이영재, 김희강(1994b) 서울시 부유분진중 해염입자에 의한 입자상 nitrate 농도, 한국대기보전학회지, 10(3), 191-196.

日本化學會(1990), 大氣の化學, 學會出版センター, No. 10, 137-143pp.

Alpert D.J. and P.K. Hopke (1980) A quantitative determination sources in the Boston urban aerosol, Atmospheric Environment, 14, 1137.

Appel B.R., E.L. Kothy, E.M. Hoffer, and G.M. Hidy (1978) Sulfate and nitrate data from the California aerosol characterization experiment, Environ. Sci.

Technol., 12, 418-425.

Appel B.R., Y. Tokiwa, J. Hsu, E.L. Kothny, and E. Hann (1985) Visibility as related to atmospheric aerosol constituents, Atmospheric Environment, 19, 1525-1534.

Calvert J.G., F. Su, J.W. Bottenheim, and O.P. Strausz (1978) Mechanism of the homogeneous oxidation of sulfur dioxide in the troposphere, Atmospheric Environment, 12, 197-226.

Castleman A.W., R.E. Davis, H.R. Munkelwitz, I.N. Tang, and W.P. Wood(1975) Kinetics of association reactions pertaining to H₂SO₄ aerosol formation, Int. J. Chem. Kinetics, Symp., 1, 629-640.

Davis D.D., A.R. Ravishankara, and S. Discher (1979) SO₂ oxidation via the hydroxyl radical: Atmospheric fate of HSO_x radicals, Geophys. Res. Lett., 6, 113-116.

Heintzenberg, J.(1989) Fine particles in the global troposphere: A review, Tellus, 41B, 149-160.

Mamane Y. and M. Mehler (1987) On the nature of nitrate particles in a coastal urban area, Atmospheric Environment, 21, 1989-1994.

Mamane Y. and J. Gottlieb (1989) Heterogeneous minerals with sulfur and nitrogen oxides, J. Aerosol Sci., 20(3), 303-311.

Mamane Y. and J. Gottlieb (1992) Nitrate formation on sea-salt and mineral particles: A single particle approach, Atmospheric Environment, 26a, 1763-1769.

Meng Z., J.H Seinfeld, P. Saxena, and Y.P. Kim(1995) Atmospheric gas-aerosol equilibrium: IV. Thermodynamics of carbonates, Aerosol Science and Technology, 23, 131-154.

Middleton P. and C.S. Kiang (1978) A kinetic aerosol model for the formation and growth of secondary sulfuric acid particles, J. Aerosol Sci., 9, 359-385.

Middleton P., C.S. Kiang, and A.M. Volker (1980) Theoretical estimates of the relative importance of various urban sulfate

- aerosol production mechanisms, *Atmospheric Environment*, 14, 463-472.
- Pitchford M.(1982) The relationship of regional visibility to coarse and fine particles concentration in the Southwest, *JAPCA*, 32(8).
- Seinfeld J.H.(1986) Atmospheric chemistry and physics of air pollution, *Sci. Technol.*, 15, 164-212.
- Smith, K. A., J.M. Bremner, and M.A Tabatabai (1973) Sorption of gaseous atmospheric pollutants by soil, *Soil Sci.*, 116, 1207-1210.
- Stelon A.W. and J.H. Seinfeld(1981) Chemical mass account of urban aerosol, *Envir. Sci. Technol.*, 15.
- William R.D. and G. Matthew (1984) *Multivariate Analysis*, Willey & Sons, 587pp.
- Wolff G.T.(1982) The relationship between the chemical composition of fine particles and visibility in the Detroit Metropolitan Area, *JAPCA*, 32, 1216-1220.
- Wonnacott T.H. and R.J. Wonnacott (1979) *Econo-metrics*, John Wiley & Sons, 580pp.